

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2655337号

(45) 発行日 平成9年(1997)9月17日

(24) 登録日 平成9年(1997)5月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/407		G 0 3 C	7/407
	7/413			7/413

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-328753	(73) 特許権者	999999999 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	昭和63年(1988)12月26日	(72) 発明者	岩野 治彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
(65) 公開番号	特開平2-173635	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外 8 名)
(43) 公開日	平成2年(1990)7月5日	審査官	藤井 勲
		(56) 参考文献	特開 昭62-222251 (J P, A) 特開 昭62-218961 (J P, A) 特開 昭63-271445 (J P, A) 特開 昭61-80149 (J P, A) 特開 昭61-77851 (J P, A) 特開 昭61-169841 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布現像処理方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料に発色現像液を薄膜状に塗布して現像する方法であって、親水性付与基を有するP-フェニレンジアミン系現像主薬を含有し、イオン強度が0.8以下でかつ浸浴電位が-280mV以下の現像液を感光材料の感光層の乾燥厚みの20倍以内の厚みに塗布することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布現像処理方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、カラーペーパーやカラーネガフィルムなどのハロゲン化銀カラー写真感光材料に発色現像液を薄膜状に塗布して現像する方法、特に少量の現像液を用いて現像処理するのに適した方法に関するものである。

〔従来の技術〕

2

ハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像処理するにあたり、現像液、漂白液、定着液などの処理液の使用量をできるだけ減らして、廃液量を減少させようとする試みが種々なされている。これらのうちの1つとして、現像液を感光材料に塗りつけて、現像廃液を減らす方法が提案されている。この方法は、処理液をホッパーコートするビスコマーチ法、処理液を薄層塗布したウェブを感光材料に重ねるバイマート法などの方法によって行われている。上記方法は例えばフォン ノストランド レインホルド社 (Von Nostrand Reinhold Co NY) から1977年に発行されたネブレテス ハンドブック オブ フォトグラフィー アンドレプログラフィー (Neblette's Handbook of Photography & Reprography) の第7版、11、12章及び特開昭61-202360号公報に記載されている。これらの方法によれば、確かに現像廃液を無くすこ

とができるものの、かなりの塗布厚みが必要で思った程現像液の量を減少することができない。また、現像液の攪拌不良のために現像反応が遅く、又洗浄負荷が大きいという問題がある。

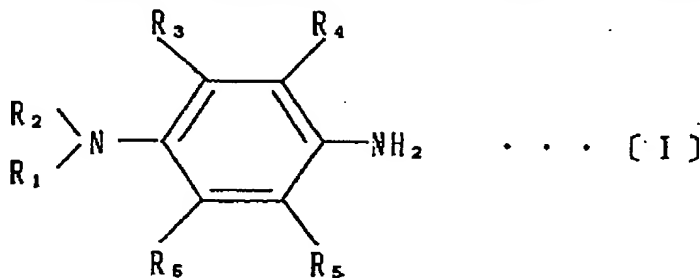
〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明は、従来の塗布現像よりも現像液の使用量を減少でき、よって廃液を少量に、場合により廃液を全く生じることなく、かつ現像反応が速く短時間で現像できるハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布現像処理方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、特定の現像主薬を用い、かつ特定のイオン強度と浸浴電位を有するように発色現像液を調製し、該発色現像液を所定の厚みで感光材料に塗布すると上記課題を効率良く解決できるとの知見によりなされたのである。

すなわち、本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材\*



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は置換または未置換のアルキル基を表わし、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基を表わす。 $R_1$ と $R_2$ は結合して5～7員環の含窒素ヘテロ環を形成してもよい。 $R_1 \sim R_6$ の少くも一つは水溶性付与基を有する置換アルキル又は置換アルコキシ基でその代表例はヒドロキシアリル ( $C_2 \sim C_4$ )、メタンスルホンアミドアルキル ( $C_2 \sim C_3$ )、 $CH_2CH_2CO_2H$ 、 $CH_2CH_2SO_3H$ などである〕

上記化合物として具体的には、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジ-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-β-メタンスルホンアミドエチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-スルホエチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-カルボキシエチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-スルホエチルアニリンなどの硫酸塩、塩酸塩、P-トルエンスルホン酸塩、リン酸塩などの一種又は二種以上の混合物があげられる。

\*料に発色現像液を薄膜状に塗布して現像する方法であって、親水性付与基を有するP-フェニレンジアミン系現像主薬を含有し、イオン強度が0.8以下でかつ浸浴電位が-280mV以下の現像液を感光材料の感光層の乾燥厚みの20倍以内、好ましくは10倍以内の厚みに塗布することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布現像処理方法を提供する。

本発明の処理方法は上述したように、露光済の感光材料を、発色現像工程で処理した後、通常の方法、例えば脱銀工程、水洗及び/又は安定化工程、乾燥工程により処理することができる。また引き続き塗り付け方式で後続過程を行うこともできる。各工程を次に説明する。

発色現像工程

本工程では、発色現像液として、親水性付与基を有するP-フェニレンジアミン型の現像主薬を含有した水溶液を使用する。このような現像主薬として、下記一般式〔I〕で表される化合物を使用するのが好ましい。

現像主薬中の該現像主薬の含有量は、一般に5mM以上、好ましくは0.01～0.2M、さらに好ましくは0.02～0.1Mである。つまり、濃厚にすれば感光材料への塗布量を少なくすることができ、例えば0.1Mの濃度のものを使用すれば、銀量0.8g/m<sup>2</sup>膜厚10μの感光材料の現像に際して約40μの厚みに塗布した液で現像することができる。

本発明で使用する発色現像液は、イオン強度が0.8以下、好ましくは0.1～0.5のものを使用する。つまり、イオン強度をこのように低くすると高濃度化、感光材料膜の膨潤の迅速化及び洗浄負荷の軽減が達成できるからである。

ここで、イオン強度とは、現像液中に存在するイオン種の活量を $C_i$ モル/lとし、そのイオン価を $Z_i$ とすると、溶液のイオン強度は、次の式：

$$\frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

で表される。ただし本発明では、活量を濃度に置き換えてもよいものとする。一般に多くのカラー発色現像液は、現像液の安定性維持のために大量のPH緩衝剤、例えば炭酸アルカリ、リン酸アルカリ、ホウ酸アルカリなどを添加しているので、イオン強度は1.0～2.5のものが多。これに対して、本発明では、現像液を塗布し、使い捨てるために大量のpH緩衝剤を加えて現像液の安定性を向上させる必要がなく、かえって、イオン強度を低下さ

せることによって、現像主薬の高濃度化を達成でき、感光材料のハロゲン化銀乳剤膜の膨潤の迅速化と洗浄負荷の軽減とを達成できたのである。

さらに、本発明では発色現像液の浸浴電位を $-280\text{mV}$ 以下、好ましくは $-280\sim-400\text{mV}$ より好ましくは $-290\sim-400\text{mV}$ とするのがよい。現像主薬や $\text{pH}$ を選定することによって、このような浸浴電位にすることができる。このようにタンク現像処理に用いられる現像液の活性よりも上げることによって、薄層塗布現像方式を効果的に達成しえた。ここで、浸浴電位とは、白金電極等の非反応性電極を発色現像液に浸漬した時に標準電極に対する液の電位で、 $\text{SCE}$ を標準とする値である。本発明では、上記範囲の浸浴電位を有する発色現像液を使用すると、上記した少量の処理液でも現像が十分に進行するという利点が得られるのである。

上記の要件を満足する限り、発色現像液には、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のような $\text{pH}$ 緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含有させることができる。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン（1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン）類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ（ $\alpha$ -ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩を加えることもできる。

また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせで用いることができる。

本発明で使用する発色現像液には、一般には増粘剤を用いなくともよいが必要により、カルボキシメチルセル

ロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アクリル酸ポリマー等の増粘剤を添加して、粘度を $0.8\sim1000\text{cp}$ に調整することもできる。

これらの発色現像液の $\text{pH}$ は一般的には $9\sim12$ である。漂白及び／又は定着処理（脱銀処理）

発色現像後、通常漂白処理されるがこれは必須ではない。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし

（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の後に定着処理することも目的に応じ任意に実施できる。またこれらを塗り付けることによって行うこともできる。漂白剤としては、例えば鉄（III）、コバルト（III）、クロム（VI）、銅（II）などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄（III）もしくはコバルト（II）の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄（III）錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は漂液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩を用いた漂液又は漂白定着液の $\text{pH}$ は通常 $5.5\sim8$ であるが、処理の迅速化のために、さらに低い $\text{pH}$ で処理することもできる。

漂液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤として、具体的には、米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17,129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；臭化物イオン等があげられる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きいので好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときにこれらの漂白促

進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

水洗及び／又は安定化処理

本発明では、上記処理後、必要により水洗及び／又は安定工程を経る。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers第64巻、P. 248-253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類の、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

使用する水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法を用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。またこの工程も塗り付け法によって行うことができる。

乾燥工程

上記水洗及び／又は安定化処理した後、常法により、例えば室温-90度で10秒-10分間、感光材料を乾燥するのがよい。尚、乾燥を省略することもできる。

本発明では、さらに発色現像液を感光材料の感光層の乾燥厚みの20倍以内の厚み、好ましくは15-2倍、さらに好ましくは2-10倍に塗布することを特徴とする。一般的には、感光材料の塗布銀量当たり、1-3当量、好ましくは1-2当量塗布するのがよい。つまり、このような塗布量とすると、高濃度の発色現像液を使用して水洗負荷を減少することができるからである。

本発明ではさらに、発色現像液に含有される現像主薬と処理される感光材料に含有されているカプラーとの比率（モル比）が2.5以下、好ましくは2-1となるように塗布すると、経済的でしかも十分な活性を発揮させることができる。

尚、上記塗布は常法により、例えば、処理液をホッパーコートするビスコマート法、処理液を薄層塗布したウェッブを感光材料に重ねるバイマート法などにより行うことができる。尚、これらの方法はイーストマンコダック社で開発され行われている。

本発明では、さらに、発色現像工程に続く工程で使用する処理液を塗布することもできる。この方法によれば、廃液量を大幅に低減できるので好ましい。具体的には、発色現像液を感光材料に塗りつけた後、同様に漂白液、漂白定着液、定着液などを1-200 $\mu$ 、好ましくは10-100 $\mu$ 、さらに好ましくは20-70 $\mu$ の厚みに塗布し、次いで、同様の厚みに水溶液や安定液を塗布し、最後に感光材料上に残存する処理液をローラーコーターなどで除去する。なお、脱銀工程及び／又は水溶液や安定工程を常法によりタンクで行うこともできる。

本発明は、漂白及び定着（又は漂白定着）あるいは定着を省略した簡易処理するにも適用できる。このときは、2工程のぬりつけ処理としてタンクを用いる必要がなくなるという利点がある。また、ぬりつけ現像の後使い捨て無補充方式の安定浴（又は水洗）タンク処理だけで済ませることもできる。いずれにしても本発明の利点を活かした簡易処理が可能である。

本発明の方法で処理されるカラー感光材料としては、例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー、撮影用カラーネガフィルム、カラー反転フィルムなどを挙げることができる。このうち、特にプリント用感光材料、例えばカラーペーパーの迅速簡易処理に好適である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤として公知のものはいずれも用いることができる。カラープリント用感光材料の場合は塩臭化銀乳剤（迅速処理のためには塩化銀が90モル%以上が好ましい）、撮影用カラー感光材料の場合は沃臭化銀乳剤（沃化銀の含有量は2-15モル%が好ましい）が好ましい。またハロゲン化銀粒子としては球状、立方体、8面体、菱12面体、14面体などであり、高感度感光材料には平板状（好ましくはアスペクト比5-20）

が好ましい。これらの粒子は均一な相からなる粒子であっても多層構造からなる粒子であってもよい。さらに、表面潜像型粒子でも内部潜像型粒子であってもよい。粒子サイズ分布としては多分散でも単分散（好ましくは標準偏差／平均粒子サイズ $\leq 15\%$ ）でもよいが後者の方が好ましい。これらのハロゲン化銀粒子は単独で用いてもよいが目的に応じて混合して用いることができる。さらに、本発明の処理は、低銀感光材料、例えば塗布銀量 $0.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下のもの、特別な場合には $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以下のものの処理に好適であり、このような低銀感光材料の場合には後処理工程の漂白定着処理を省略できる。

上記写真乳剤は、リサーチ・ディスクロージャー（RD）vol.176 Item No.17643（I、II、III）項（1978年12月）に記載された方法により調製することができる。

また、乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用できる。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー第176巻、No.17643（1978年12月）および同第187巻、No.18716（1979年11月）に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示す。

さらに、使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、後掲の表に記載箇所を示した。

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤	同上	同上
3 分光増感剤	23～24頁	648頁右欄～649頁右欄
4 強色増感剤	同上	同上
5 増白剤	24頁	同上
6 かぶり防止剤および安定剤	24～25頁	649頁右欄
7 カプラー	25頁	同上
8 有機溶媒	25頁	同上
9 光吸収剤、フィルター染料	25～26頁	649頁右欄～650頁左欄
10 紫外線吸収剤	同上	同上
11 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
12 色素画像安定剤	25頁	同上
13 硬膜剤	26頁	651頁左欄
14 バインダー	26頁	同上
15 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
16 塗布助剤、表面活性剤	26～27頁	同上
17 スタチック防止剤	27頁	同上

カラー感光材料には、種々のカラーカプラーを含有させることができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー（RD）No.17643、VII-C～Gに記載された特許に開示されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色（すなわち、イエロー、マゼンタおよび

シアン）を発色現象で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述RD17643、VII-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のを好ましく使用できる。

使用できるイエローカプラーとしては、公知の酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。 $\alpha$ -ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方 $\alpha$ -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

使用できるマゼンタカプラーとしては、'バラスト基を有し疎水性の、5-ピラゾロン系およびピラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましい。

使用できるシアンカプラーとしては、疎水性で耐拡散性のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、好ましくは酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。また湿度および温度に対し堅牢なシアン色素を形成しうるカプラーは、好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3,772,002号に記載されたフェノール核のメタ一位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラー、2,5-ジアシルアミノ置換フェノール系カプラー、2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カプラー、欧州特許第161626A号に記載の5-アミドナフトール系シアンカプラーなどである。

発色色素が適度に拡散性を有するカプラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカプラーは、米国特許第4,366,237号などにマゼンタカプラーの具体例が、また欧州特許第96570号などにはイエロー、マゼンタもしくはシアンカプラーの具体例が記載されている。

色素形成カプラーおよび上記の特殊カプラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号などに記載されている。ポリマー化マゼンタカプラーの具体例は、米国特許第4,367,282号などに記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD17643、VII-F項に記載された特許のカプラーが有用である。

本発明で処理される感光材料には、現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放出するカプラーを使用することができる。このような化合物の具体例は、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号に記載されている。

その他、特開昭60-185950などに記載のDIRレドック

ス化合物放出カプラー、欧州特許第173302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラーなどを使用することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、従来の塗布現像よりも現像液の使用量を減少でき、よって廃液を少量に、場合により廃液を全く生じることなく、かつ現像反応が速く短時間で現像できるハロゲン化銀カラー写真感光材料の塗布現像処理方法が提供される。

次に本発明を実施例により説明する。また、簡易化が計れる結果、管理が単純となり安価に現像を行なうことができオフィスなど排管設備を設けることが困難な所にも設置しうる。

#### 〔実施例〕

##### 実施例 1

特開昭63-70857号公報（特願昭61-215143号）の実施例 2 の試料P2に記載のカラーペーパー（7層構成）を下記の方法により現像処理した。

次に各処理液の組成を示す。

##### 発色現像液

亜硫酸ナトリウム	1.5g
臭化ナトリウム	0.5g
炭酸カリウム	7.0g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩	8.3g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタン	
スルホンアミドエチルアニリン3/2硫酸塩 1 水塩	22.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	1.5g
水酸化カリウム	11g
ベンジルアルコール	6g
ジエチレングリコール	2g
蛍光増白剤（スチルベン系）	4g
ジエチレントリアミンペンタ酢酸	0.5g
水を加えて	1 ℓ

水酸化カリウムにてPHを10.1に調整

上記発色現像液のイオン強度は、0.4であり、浸浴電位は-290mVである。

##### 漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム（70%W/V）	150ml
亜硫酸ナトリウム	10g
EDTA鉄アンモニウム	40g
水を加えて	1 ℓ
PH	6.8
水流水	
水道水	

上記処理液を用い、感光材料に先ず発色現像液をロードコーターにより40μ厚み（感光層の乾燥厚みの3.2倍）に塗布した（40℃、60秒）。次いで、漂白定着液（40秒）と水流水（60秒）とを無補充使い捨てのタンク処理形式で行った。

ついで、乾燥したところ、現像から水洗までの処理時間が2分40秒と短時間であるにもかかわらず、均一なカラー画像が得られた。また色再現性も良好であり、単純な装置を使用して、少ない廃液量、すなわち感光材料1m<sup>2</sup>あたり、現像廃液30ml、漂白定着液1ℓで20m<sup>2</sup>処理でき、水流水1ℓで2m<sup>2</sup>処理できた。

##### 比較例 1

実施例 1 において、現像主薬をそれぞれ下記のように変更した以外は同じ成分を用いて飽和溶解度の現像液 a ～ c を調製した。

a: 3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン硫酸塩

b: 4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン硫酸塩

c: 上記 a と b の1/1の混合物

上記現像液を用いて実施例と同様に現像処理を行った。

##### 比較例 2

現像液中の炭酸カリウムの量を7gから35gに変更し、水酸化ナトリウムでPHを10.1に調整して、イオン強度を0.9にした以外は、実施例 1 と同様にして処理したところ、発色濃度は実施例 1 で処理した場合に比べて約85%に低下した。

実施例 1 及び比較例 1、2 で現像処理した感光材料の発色濃度を測定した。結果をまとめて表-1に示す。

発色濃度	赤フィルター光濃度	緑フィルター光濃度	青フィルター光濃度
実施例 1	2.55	2.15	2.40
比較例 1 a	1.80	1.50	1.65
" b	1.60	1.40	1.55
" c	1.80	1.50	1.70
" 2	2.10	1.75	2.00

##### 実施例 2

下記のカラーペーパーを使用した以外は実施例 1 と同様にして塗布現像およびタンク処理を行った。

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

##### 第一層塗布液調製

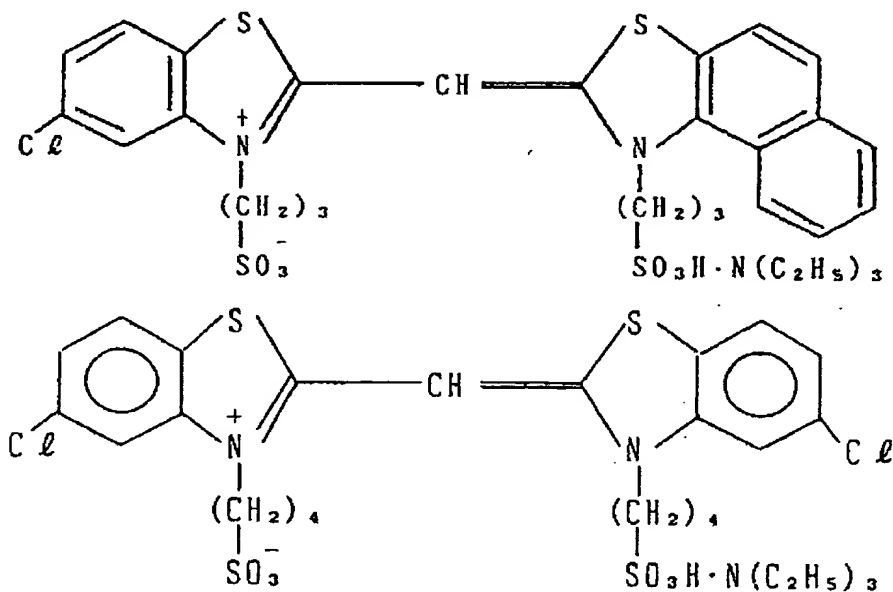
イエローカプラー（ExY）19.1gおよび色像安定剤（Cd-1）4.4g及び色像安定剤（Cad-7）0.7gに酢酸エチル27.2ccおよび溶媒（Sol-3）8.2gを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%ゼラチン水溶液185ccに乳化分散させた。一方塩臭化銀乳剤（立方体平均粒子サイズ0.88μ、粒子サイズ分布変動係数0.08、臭化銀0.2モル%を粒子表面に含有）に下記に示す青感性増感色素を銀1モル当たりそれぞれ2.0×10<sup>-4</sup>モル加えた後に硫黄増感を施したものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製し

た。第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム \*

\*塩を用いた。

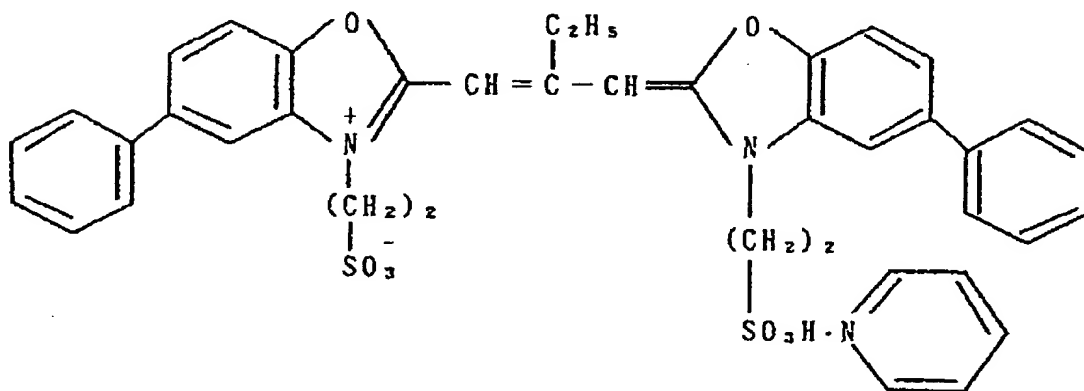
各層の分光増感色素として下記のものを用いた。

### 青感性乳剤層



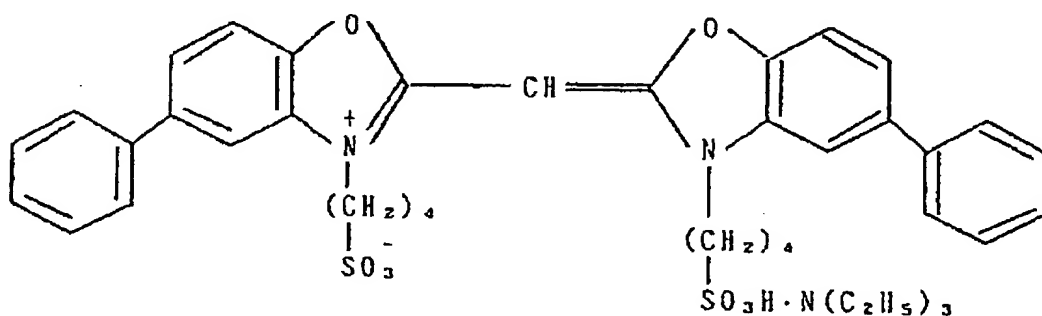
(ハロゲン化銀 1 モル当たり各  $2.0 \times 10^{-4}$  モル)

### 緑感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $4.0 \times 10^{-4}$  モル)

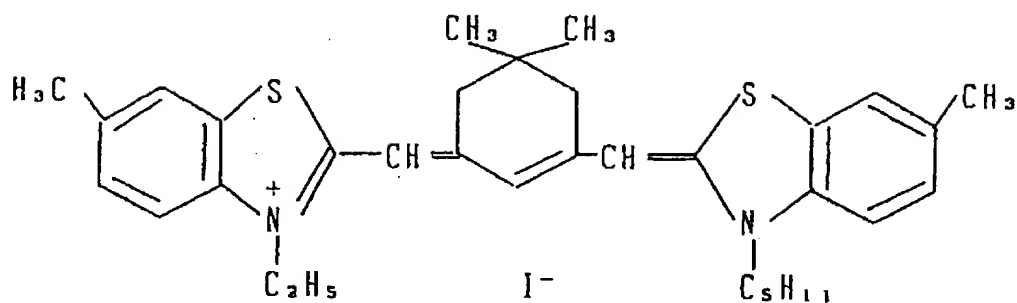
### および



(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $7.0 \times 10^{-5}$  モル)



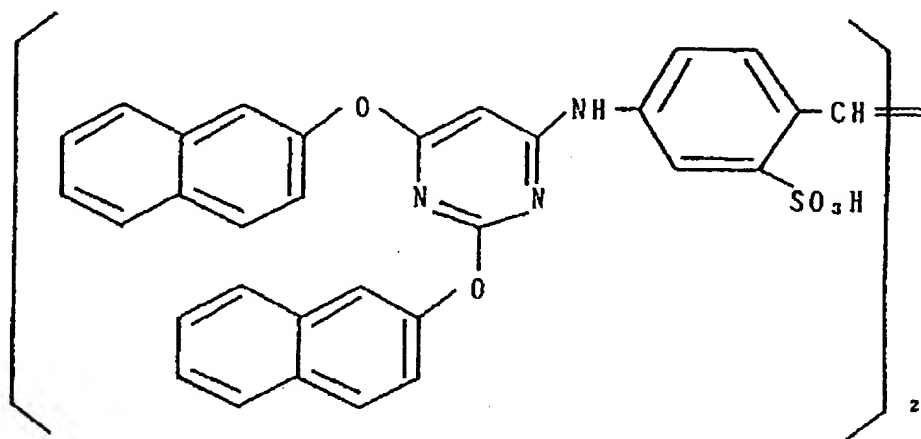
## 赤感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $0.9 \times 10^{-4}$  モル)

\* 銀 1 モル当たり  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加した。

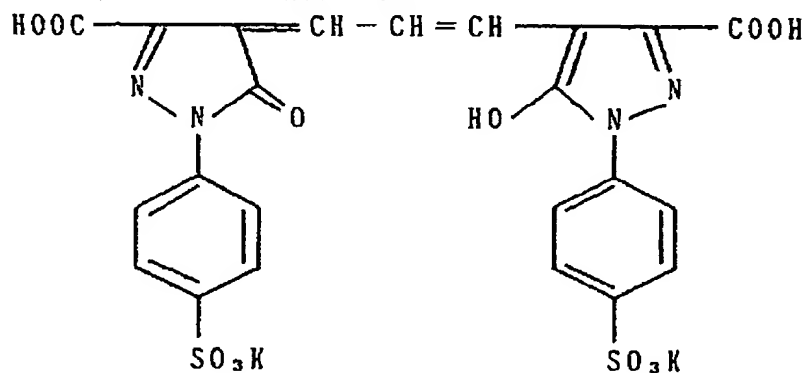
赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化\*



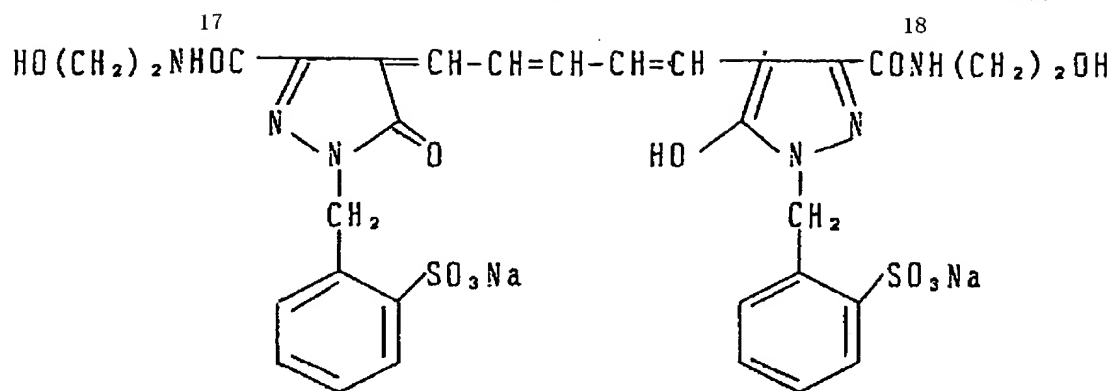
また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀 1 モル当たり  $8.5 \times 10^{-5}$  モル、 $7.7 \times 10^{-4}$  モル、 $2.5 \times 10^{-4}$  モル添加し ※30

※た。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



および



## (層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

## 支持体

ポリエチレンラミネート紙 [第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO<sub>2</sub>) と青味染料 (群青) を含む]

## 第一層 (青感層)

塩臭化銀乳剤 0.30

ゼラチン 1.86 20

イエローカプラー (ExY) 0.82

色像安定剤 (Cpd-1) 0.19

溶媒 (Solv-3) 0.35

色像安定剤 (Cpd-7) 0.06

## 第二層 (混色防止層)

ゼラチン 0.99

混色防止剤 (Cpd-5) 0.08

溶媒 (Solv-1) 0.16

溶媒 (Solv-4) 0.08

## 第三層 (緑感層) 30

塩臭化銀乳剤 (立方体平均粒子サイズ 0.55 μ のものと、0.39 μ のものの 1:3 の混合 (Ag モル) 比)。粒子サイズ分布の変動係数各 0.10、0.08、AgBr 0.8 モル% を粒子表面に局在含有させた 0.12

ゼラチン 1.24

マゼンタカプラー (ExM) 0.27

色像安定剤 (Cpd-3) 0.15

色像安定剤 (Cpd-8) 0.02

色像安定剤 (Cpd-9) 0.03

## 溶媒 (Solv-2)

0.54

## 第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン 1.58

紫外線吸収剤 (UV-1) 0.47

混色防止剤 (Cpd-5) 0.05

溶媒 (Solv-5) 0.24

## 第五層 (赤感層)

塩臭化銀乳剤 (立方体平均粒子サイズ 0.58 μ のものと、0.45 μ のものの 1:4 混合 (Ag モル) 比)。粒子サイズ分布の変動係数各 0.09、0.11、AgBr 0.6 モル% を粒子表面の一部に局在含有させた 0.23

ゼラチン 1.34

シアンカプラー (ExC) 0.32

色像安定剤 (Cpd-6) 0.17

色像安定剤 (Cpd-10) 0.04

色像安定剤 (Cpd-7) 0.40

溶媒 (Solv-6) 0.15

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン 0.53

紫外線吸収剤 (UV-1) 0.16

混色防止剤 (Cpd-5) 0.02

溶媒 (Solv-5) 0.08

## 第七層 (保護層)

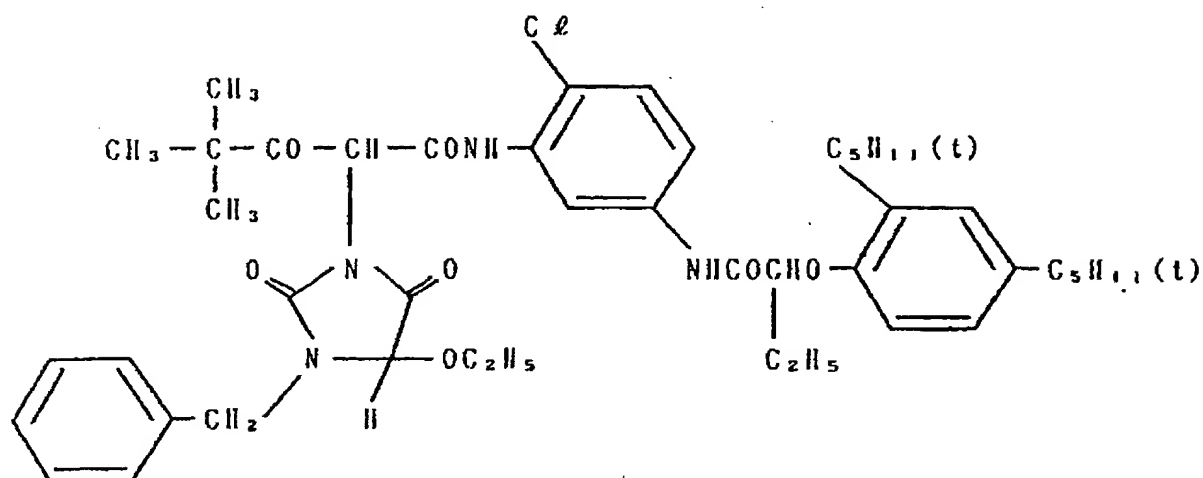
ゼラチン 1.33

ポリビニルアルコールのアクリル変性 0.17

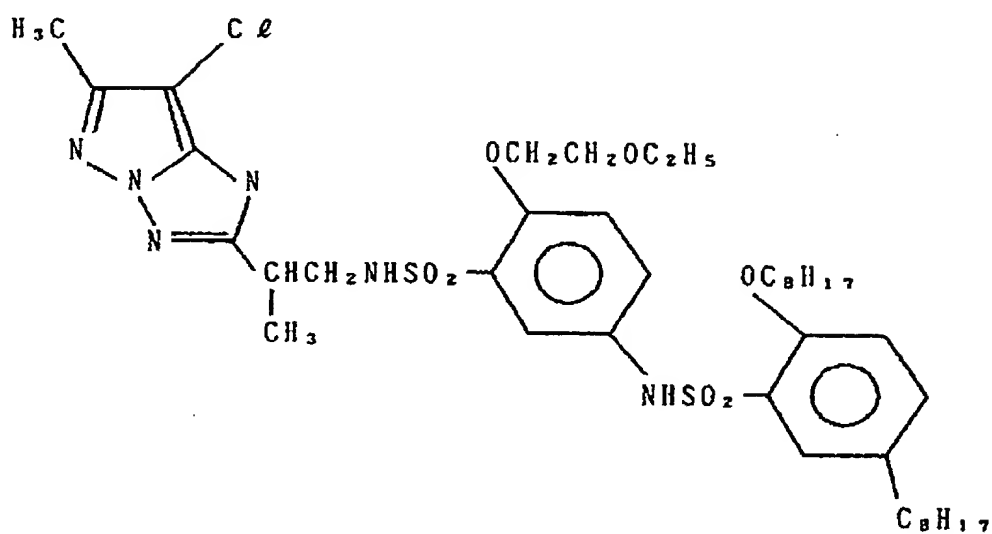
共重合体 (変性度 17%)

流動パラフィン 0.03

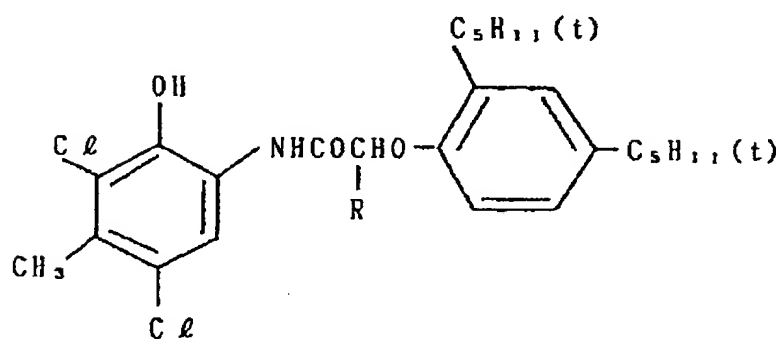
## (E x Y) イエローカプラー



## (E x M) マゼンタカプラー



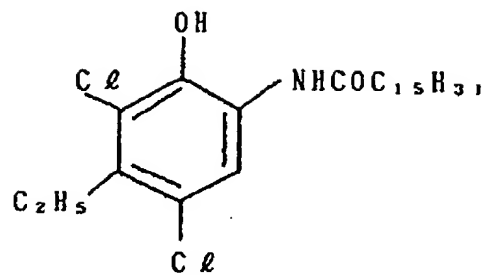
## (E x C) シアンカプラー



$$R = C_2H_5, C_4H_9$$

21

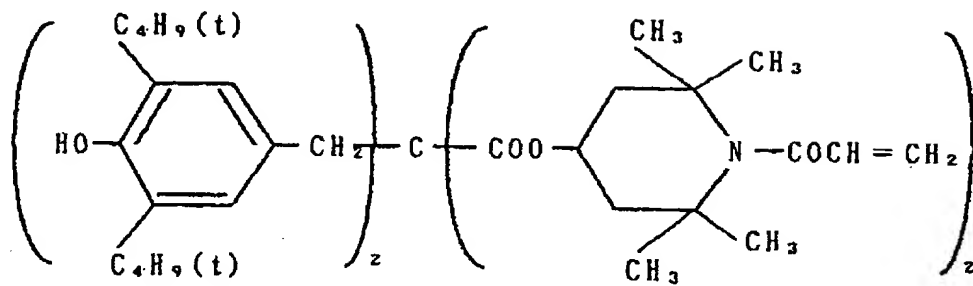
22



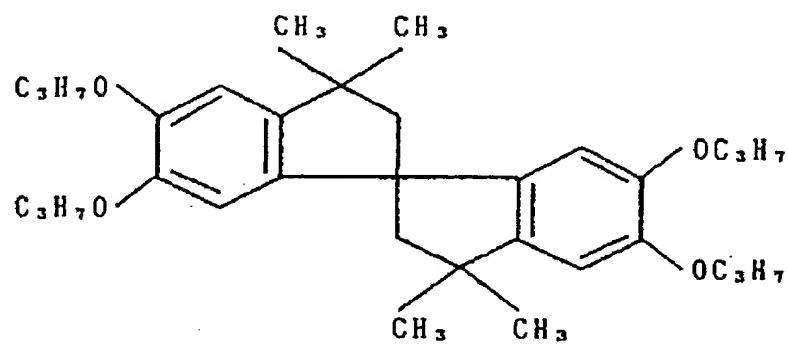
の各々重量で 2 : 4 : 4 の混合物

10

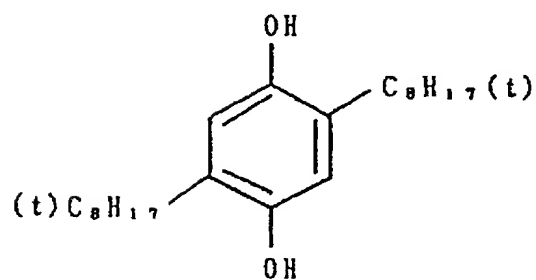
(C p d - 1) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤

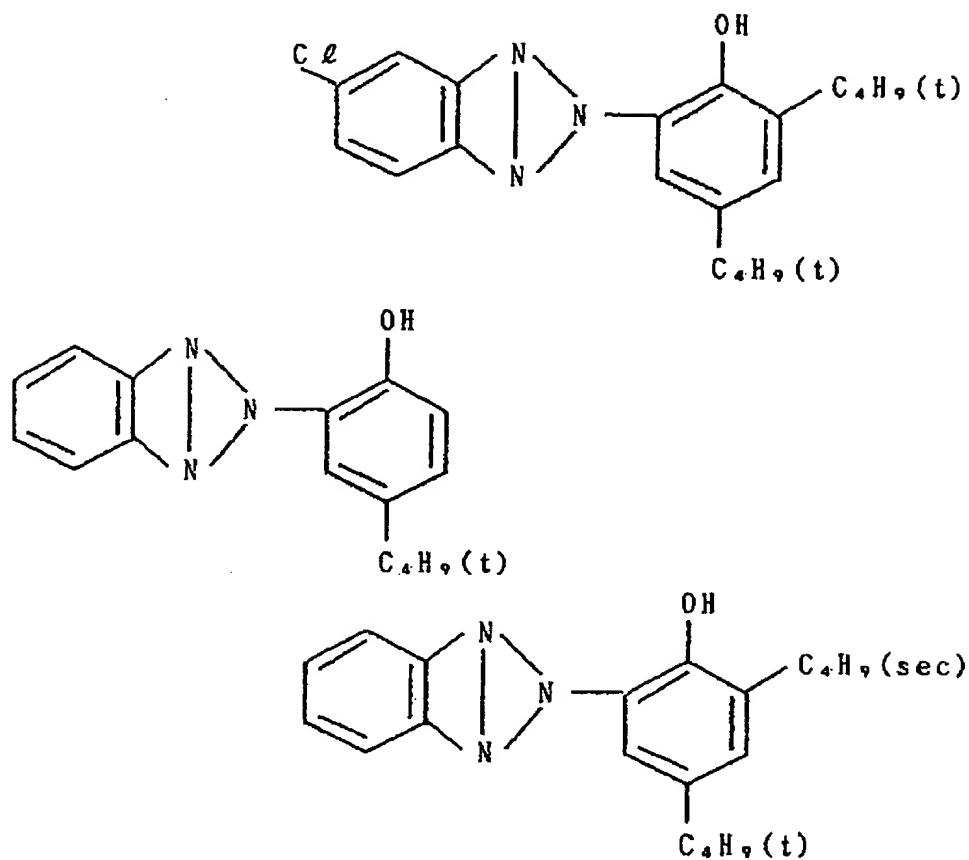


(C p d - 5) 混色防止剤



40

(C p d - 6) 混色防止剤



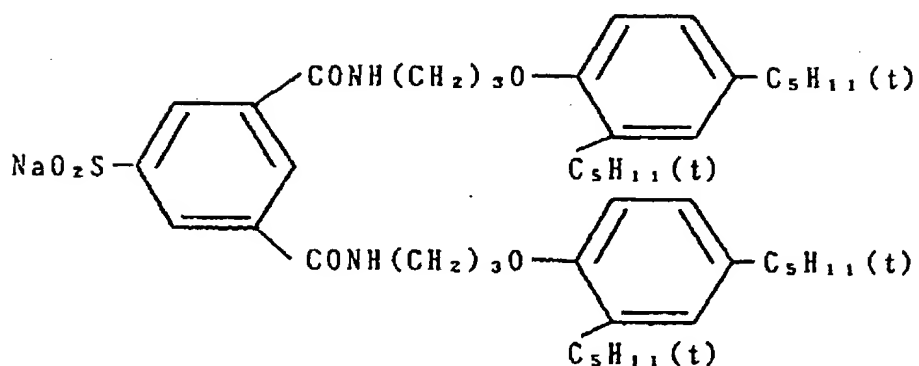
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

(C p d - 7) 色像安定剤



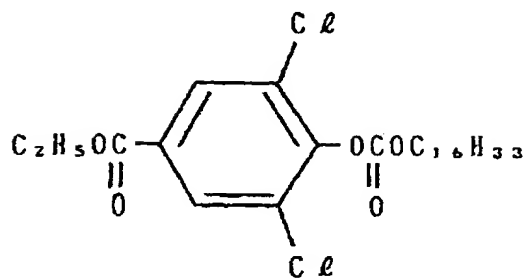
平均分子量 60,000

(C p d - 8) 色像安定剤



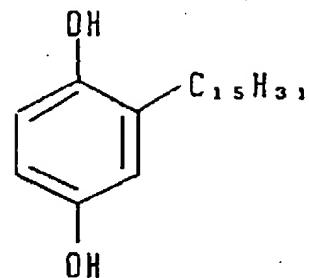
25

(C p d - 9) 色像安定剤



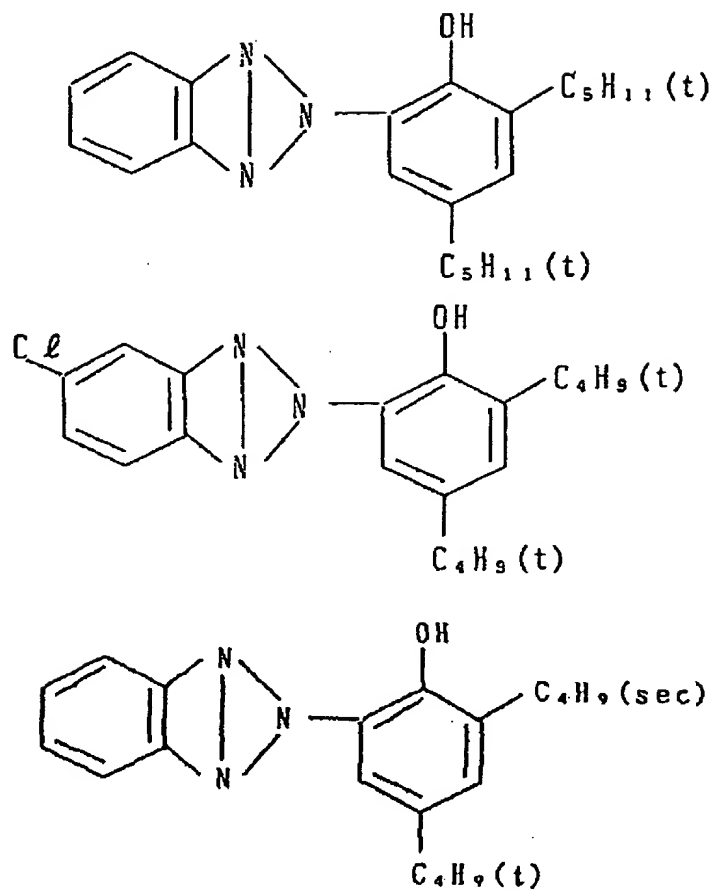
26

\* (C p d - 10) 色像安定剤



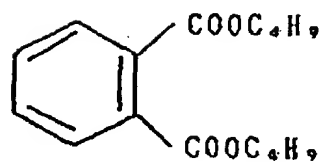
\* 10

(U V - 1) 紫外線吸収剤

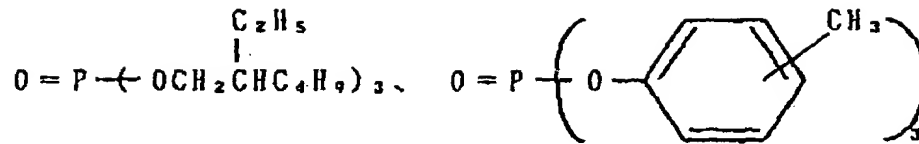


の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

(S o l v - 1) 溶媒



## (Solv-2) 溶媒

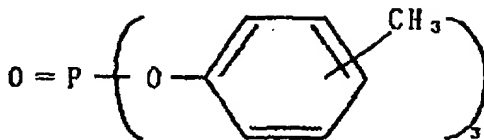


## の 2 : 1 混合物 (容量比)

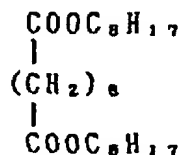
(Solv-3) 溶媒



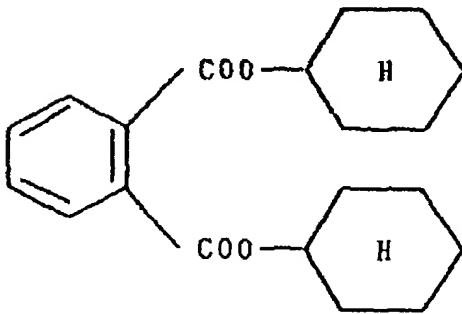
## (Solv-4) 溶媒



## (Solv-5) 溶媒



## (Solv-6) 溶媒



上記カラーペーパーを現像処理したところ、均一なカラー画像が得られた。また色再現性も良好であった。また、少ない廃液量、すなわち感光材料1m<sup>2</sup>あたり、現像廃液30mlであった。

## 実施例 3

特開昭63-108339号公報 (特願昭61-254878号) の実施例 2 に記載のカラーペーパー (7 層構成) を下記の方法により現像処理した。

次に各処理液の組成を示す。

## 発色現像液

亜硫酸ナトリウム	0.05g
炭酸カリウム	80g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロ	

10	キシエチルアニリン硫酸塩	9.5g
	3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタン	
	スルホンアミドエチルアニリン3/2硫酸塩 1 水塩	4.0g
	水酸化カリウム	5.0g
	蛍光増白剤 (スチルベン系)	4g
	ヒドロキシメチルセルロース	1g
	水を加えて	1ℓ

水酸化カリウムにてPHを10.5に調整

上記発色現像液のイオン強度は、0.28であり、浸浴電位は-300mVである。

## 20 漂白定着液

実施例 1 と同様のものを使用した。

## 安定液

クエン酸	3g
水酸化カリウム	0.15g
4-クロロ-2,3-ジメチルフェノール	0.1g
水で 1ℓ に調整した。	

上記処理液を用い、100μのスプレーを介して押さえシートを設けて現像液1ml入りのポッドをカラーペーパーと押さえシートとの間に挿入し、対向ローラで展開処理した。処理温度は室温、処理時間20秒である。その後、押さえシートを剥がし無補充使い捨て方式の漂白定着と安定処理とをそれぞれ30秒行い、色調良好なカラープリントを得た。

尚、この方法では、現像液を感光材料の感光層の乾燥厚みの9倍 (現像主薬/カプラー=1.3モル) に塗布した。

## 実施例 4

実施例 1 において用いたカラーペーパーの代りに特願 62-71041 (YQ0778) の実施例 1 の直接ポジカラー感光材料を用いて、また処理液としては同62-71041の実施例 1 のものを用いて同様に行なったところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

## 実施例 5

実施例 1 の現像液にNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5g/ℓ添加し、漂白定着工程を省略した以外は実施例 1 の処理を行った。

その結果、赤フィルター光濃度2.05、緑フィルター光濃度2.00、青フィルター光濃度1.90のカラープリントを得た。